

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



10/532565



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/037929 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09B 67/00,  
67/20, 41/00

WILLE, Christian [DE/DE]; Neckarstrasse 21, 69469  
Weinheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010610

(74) Anwalt: HÜTTER, Klaus; Clariant Service GmbH,  
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843  
Sulzbach (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. September 2003 (24.09.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 49 747.8 25. Oktober 2002 (25.10.2002) DE

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,  
65929 Frankfurt am Main (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WINTER, Rüdiger [DE/DE]; Waldplateau 20, 65779 Kelkheim (DE).

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR CARRYING OUT CHEMICAL AND PHYSICAL METHODS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG CHEMISCHER UND PHYSIKALISCHER  
PROZESSE

(57) Abstract: The invention relates to a method for carrying out chemical and physical methods, in particular for producing organic pigments or the preparations based thereon. The inventive method consists in injecting at least two liquids or suspensions in a vertex chamber, without using carrying gas, with the aid of two end pipes which are not coaxially oriented. Said injection is carried out at a pressure ranging from 1 to 1000 bars and in conformity with a volume flow rate ranging from 5 to 500 l/h, thereby producing the vertex mixing of a liquid phase with a material modification, and continuously extracting said liquid phase from the vertex chamber through a removing hole, the material modification being obtained

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Durchführung chemischer und physikalischer Prozesse, insbesondere zur Herstellung organischer Pigmente oder Pigmentpräparationen, dadurch gekennzeichnet, dass man zwei oder mehrere Flüssigkeiten oder Suspensionen durch zwei oder mehrere Düsen, die nicht koaxial zueinander ausgerichtet sind, mit einem Druck zwischen 1 und 1000 bar, und einem Volumenstrom zwischen 5 und 500 l/h, ohne Verwendung eines Trägergasstromes in eine Wirbelkammer spritzt, dadurch eine turbulente Durchmischung der flüssigen Phase unter Stoffveränderung herbeiführt und die flüssige Phase nach erfolgter Stoffveränderung kontinuierlich durch eine Auslassöffnung aus der Wirbelkammer austrägt.

WO 2004/037929 A1

## Beschreibung

### Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung chemischer und physikalischer Prozesse

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung chemischer und physikalischer Prozesse, insbesondere zur Herstellung organischer Pigmente, sowie einen dafür geeigneten Wirbelkammerreaktor.

- 10 Organische Pigmente haben zum Einfärben von hochmolekularen organischen Materialien wie Lacken, Kunststoffe, Druckfarben oder Tinten, große industrielle Bedeutung erlangt. Entsprechend groß sind die Qualitätsanforderungen hinsichtlich coloristischer und rheologischer Eigenschaften, wie Farbstärke, Farbreinheit, Transparenz, Dispergierbarkeit und Viskosität. Um diese
- 15 Eigenschaften entsprechend dem gewünschten Einsatzgebiet zu erreichen, sind spezielle Verfahrensbedingungen bei der Pigmentsynthese oder der anschließenden Konditionierung, wie Mahlung und Finish, zur Erzielung einer bestimmten Teilchenform, -größe und -verteilung erforderlich, die dem Fachmann bekannt sind. Ein Ziel der Pigmenthersteller ist es, die Verfahrensschritte zur
- 20 Pigmentherstellung möglichst ökonomisch zu gestalten, d.h. verschiedene Prozessschritte in der gleichen Apparatur durchführen. Ein Ansatz zur Lösung dieses Ziels war der Einsatz eines Mikrojetreaktors zur Herstellung von Azofarbmitteln (EP-A-1 195 411), zur Feinverteilung organischer Pigmente (EP-A-1 195 413) und zur Herstellung flüssiger Pigmentpräparationen
- 25 (EP-A-1 195 414). In dem dort verwendeten Mikrojetreaktor wird im Reaktorraum eine Gasphase aufrechterhalten und die Edukte durch Hochdruckdüsen auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt gespritzt.

- 30 Nachteile dieses Verfahrens sind die schwierige Justierung der Eduktstrahlen auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt, Probleme bei der Versuchsdurchführung bei ungleichen Impulsströmen, sowie die Produktabtrennung aus der Gasphase.

Insbesondere bei ungleichen Impulsströmen kann es zum Übertritt von Medium A in die Düse von Medium B kommen, d.h. ggf. zum Ausfallen einer Komponente vor der entsprechenden Düse und damit zu deren Verstopfung und Totalausfall des Mikrojetreaktors.

5

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein universell einsetzbares und technisch zuverlässiges Verfahren zur Durchführung chemischer und physikalischer Prozesse, insbesondere zur Herstellung organischer Pigmente zu entwickeln, bei dem die Produkte, insbesondere organische Pigmente, in hoher

10 Qualität entstehen.

Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäße Aufgabe überraschenderweise durch den Einsatz eines neuen, nachstehend beschriebenen Wirbelkammerreaktors gelöst werden kann.

15

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Durchführung chemischer und physikalischer Prozesse, insbesondere zur Herstellung organischer Pigmente oder Pigmentpräparationen, dadurch gekennzeichnet, dass man zwei oder mehrere Flüssigkeiten oder Suspensionen durch zwei oder mehrere Düsen, die nicht

20 koaxial zueinander ausgerichtet sind, mit einem Druck zwischen 1 und 1000 bar, vorzugsweise 2 bis 500 bar, insbesondere 5 bis 300 bar, und einem Volumenstrom zwischen 5 und 500 l/h, bevorzugt zwischen 25 und 400 l/h und besonders bevorzugt zwischen 50 und 300 l/h, ohne Verwendung eines Trägergasstromes in eine Wirbelkammer spritzt, dadurch eine turbulente

25 Durchmischung der flüssigen Phase unter Stoffveränderung herbeiführt und die flüssige Phase nach erfolgter Stoffveränderung kontinuierlich durch eine Auslassöffnung aus der Wirbelkammer austrägt.

30

Die zwei oder mehreren, zweckmäßigerweise 2 bis 7, Düsen münden in die Wirbelkammer und sind so über deren Innenumfang verteilt, dass sie nicht koaxial ausgerichtet sind. Der Eintrittswinkel der Achse der Düsen, bezogen auf die Innenmantelfläche der Wirbelkammer, kann zwischen 90° (orthogonale Eindüsung) und 0° (tangentielle Eindüsung) liegen. Es ist weiterhin vorteilhaft,

wenn die Achsen der Düsen mit einem Winkel zwischen 0° und 90°, bezogen auf die Querschnittsfläche der Wirbelkammer entgegen der Auslassöffnung, die sich zweckmäßigerweise am Kopf der Wirbelkammer befindet, angestellt sind.

Die Geometrie der Wirbelkammer kann beliebig sein, vorteilhaft sind jedoch

- 5 Formen, die keine oder nur geringe Totvolumina zulassen, wie z.B. Kugel oder Zylinder, dessen Boden plan oder konvex nach außen gekrümmt ist.

Das Volumen der Wirbelkammer muss auf ein solches Maß begrenzt sein, dass ein turbulenter Strömungszustand aufrechterhalten wird. Zweckmäßig sind 0,1 bis  
10 100 ml, bevorzugt 1 bis 10 ml. Die Wirbelkammer selbst kann durch ein umschließendes Gehäuse thermostatierbar sein.

Der Wirbelkammerreaktor kann auch an einen Verweiler, z.B. ein Strömungsrohr, angeschlossen werden, um den im Wirbelkammerreaktor generierten

- 15 Mischungszustand nach Austritt der Reaktionsmischung aus der Wirbelkammer für längere Zeiten zu erhalten und back-mixing auszuschließen. Das Strömungsrohr ist vorzugsweise ein doppelwandiges, um endo- wie exotherme chemische Reaktionen oder physikalische Prozesse kontrolliert beherrschen zu können.

20

Die Flüssigkeiten oder Suspensionen werden zweckmäßigerweise durch Pumpen, insbesondere Hochdruckpumpen, durch die Düsen gepresst.

Das Material der Düsen sollte möglichst hart und verschleißarm sein, es kommen beispielsweise Keramiken, wie Oxide, Carbide, Nitride oder Mischverbindungen  
25 davon in Betracht, wobei vorzugsweise Aluminiumoxid, insbesondere als Saphir oder Rubin eingesetzt wird, aber auch Diamant besonders geeignet ist. Es kommen auch Metalle, insbesondere gehärtete Metalle in Betracht. Die Bohrungen der Düsen haben Durchmesser von 100 µm bis 1 mm, vorzugsweise 300 bis 800 µm.

30

Im Gegensatz zu dem in Stand der Technik beschriebenen Mikrojetreaktor ist der Reaktorraum der erfindungsgemäßen Apparatur während des Betriebs praktisch vollständig mit flüssiger Phase gefüllt. Die Edukte treten dabei in eine

Wirbelkammer ein, in der stark turbulente Strömungsverhältnisse vorliegen. Überraschenderweise entsprechen die auf diese Weise hergestellten Produkte, insbesondere Pigmente oder Pigmentpräparationen, den hohen Qualitätsanforderungen unter Wegfall der beim Mikrojetreaktor beschriebenen prozesstechnischen Nachteile.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Wirbelkammerreaktor (Fig. 1) zur Durchführung der vorstehend beschriebenen Prozesse, dadurch gekennzeichnet, dass zwei oder mehrere Düsen (3, 7) mit jeweils zugeordneter Pumpe und Zuführleitung (4, 6) zum Eindüsen von jeweils einem flüssigen Medium in eine von einem Gehäuse (1) umschlossene Wirbelkammer (2) vorgesehen sind, dass die Düsen nicht coaxial zueinander ausgerichtet sind, und dass eine Auslassöffnung (5) zum Abführen der entstehenden Produkte aus der Wirbelkammer (2) vorgesehen ist. In einer bevorzugten Ausführungsform ist eine Temperaturmessvorrichtung (8) an die Wirbelkammer herangeführt.

Alle Komponenten des erfindungsgemäßen Wirbelkammerreaktors sind zweckmäßigerweise aus legierten Edelstählen, Hastelloy oder Titan gefertigt. Für die Düsen gilt das vorstehend Beschriebene.

Im folgenden werden beispielhaft einige chemische und physikalische Prozesse beschrieben, die besonders vorteilhaft mit dem erfindungsgemäßen Wirbelkammerreaktor gemäß dem erfindungsgemäß beschriebenen Verfahren durchgeführt werden können:

A) Herstellung von Azofarbmitteln:

Es können die Stufen der Diazotierung, Kupplung, Verlackung und/oder Komplexierung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt werden. Es können auch mehrere dieser Stufen in entsprechender Zahl hintereinander geschalteter Wirbelkammerreaktoren durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für alle durch Azokupplungsreaktion herstellbaren Azofarbmittel, beispielsweise für Azopigmente aus der Reihe der Monoazopigmente, Disazopigmente,  $\beta$ -Naphthol- und Naphthol-AS-Pigmente,

verlackten Azopigmente, Benzimidazonpigmente, Disazokondensationspigmente und Metallkomplexazopigmente; und für Azofarbstoffe aus der Reihe der kationischen, anionischen und nichtionischen Azofarbstoffe, insbesondere Mono-, Dis- und Polyazofarbstoffe, Formazan- und andere Metallkomplexazofarbstoffe und Anthrachinonazofarbstoffe.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft auch die Herstellung von Vorstufen der eigentlichen Azofarbmittel durch Azokupplungsreaktion. Beispielsweise können mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens Vorstufen für verlackte Azofarbmittel, d.h. verlackbare Azofarbmittel, für Disazokondensationspigmente, d.h. über eine bifunktionelle Gruppe verknüpfbare Monoazofarbmittel oder beispielsweise über eine Säurechlorid-Zwischenstufe erweiterbare Disazofarbmittel, für Formazanfarbstoffe, oder andere schwermetallhaltige, beispielsweise kupfer-, chrom-, nickel- oder kobalthaltige Azofarbmittel, d.h. mit Schwermetallen komplexierbare Azofarbmittel, hergestellt werden.

Bei den Azofarbstoffen handelt es sich besonders um die Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Reaktivfarbstoffe sowie der sauren Wollfarbstoffe oder substantiven Baumwollfarbstoffe der Azoreihe. Als Azofarbstoffe kommen vorzugsweise metallfreie und metallisierbare Mono-, Dis- und Polyazofarbstoffe, und Azofarbstoffe, die eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthalten, in Betracht.

Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Azofarbmitteln bzw. bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Vorstufen von Azofarbmitteln handelt es sich im Falle der Azopigmente insbesondere um C.I. Pigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 97, 98, 106, 111, 113, 114, 120, 126, 127, 150, 151, 154, 155, 174, 175, 176, 180, 181, 183, 191, 194, 198, 213; Pigment Orange 5, 13, 34, 36, 38, 60, 62, 72, 74; Pigment Red 2, 3, 4, 8, 9, 10, 12, 14, 22, 38, 48:1-4, 49:1, 52:1-2, 53:1-3, 57:1, 60, 60:1, 68, 112, 137, 144, 146, 147, 170, 171, 175, 176, 184, 185, 187, 188, 208, 210, 214, 242, 247, 253, 256, 262, 266; Pigment Violet 32; Pigment Brown 25; gegebenenfalls um deren Vorstufen, die durch Azokupplungsreaktion hergestellt werden.

Im Falle der Azofarbstoffe handelt es sich insbesondere um C.I. Reactive Yellow 15, 17, 23, 25, 27, 37, 39, 42, 57, 82, 87, 95, 111, 125, 142, 143, 148, 160, 161, 165, 168, 176, 181, 205, 206, 207, 208; Reactive Orange 7, 11, 12, 13, 15, 16, 30, 35, 64, 67, 69, 70, 72, 74, 82, 87, 91, 95, 96, 106, 107, 116, 122, 131, 132, 133; 5 Reactive Red 2, 21, 23, 24, 35, 40, 49, 55, 56, 63, 65, 66, 78, 84, 106, 112, 116, 120, 123, 124, 136, 141, 147, 152, 158, 159, 174, 180, 181, 183, 184, 190, 197, 200, 201, 218, 225, 228, 235, 238, 239, 242, 243, 245, 264, 265, 266, 267, 268, 269; Reactive Violet 2, 5, 6, 23, 33, 36, 37; Reactive Blue 19, 28, 73, 89, 98, 104, 113, 120, 122, 158, 184, 193, 195, 203, 213, 214, 225, 238, 264, 265, 267; 10 Reactive Green 32; Reactive Brown 11, 18, 19, 30, 37; Reactive Black 5, 13, 14, 31, 39, 43; Disperse Yellow 3, 23, 60, 211, 241; Disperse Orange 1:1, 3, 21, 25, 29, 30, 45, 53, 56, 80, 66, 138, 149; Disperse Red 1, 13, 17, 50, 56, 65, 82, 106, 134, 136, 137, 151, 167, 167:1, 169, 177, 324, 343, 349, 369, 376; Disperse Blue 79, 102, 125, 130, 165, 165:1, 165:2, 287, 319, 367; Disperse Violet 40, 93, 93:1, 15 95; Disperse Brown 1, 4:1; Basic Yellow 19; Basic Red 18, 18:1, 22, 23, 24, 46, 51, 54, 115; Basic Blue 41, 149; Mordant Yellow 8, 30; Mordant Red 7, 26, 30, 94; Mordant Blue 9, 13, 49; Mordant Brown 15; Mordant Black 7, 8, 9, 11, 17, 65; Acid Yellow 17, 19, 23, 25, 59, 99, 104, 137, 151, 155, 169, 197, 219, 220, 230, 232, 240, 242, 246, 262; Acid Orange 7, 67, 74, 94, 95, 107, 108, 116, 162, 166; Acid 20 Red 1, 14, 18, 27, 52, 127, 131, 151, 154, 182, 183, 194, 195, 211, 249, 251, 252, 260, 299, 307, 315, 316, 337, 360, 361, 405, 407, 414, 425, 426, 439, 446, 447; Acid Blue 113, 156, 158, 193, 199, 229, 317, 351; Acid Green 73, 109; Acid Brown 172, 194, 226, 289, 298, 413, 415; Acid Black 24, 52, 60, 63, 63:1, 107, 140, 172, 207, 220; Direct Yellow 27, 28, 44, 50, 109, 110, 137, 157, 166, 169; Direct 25 Orange 102, 106; Direct Red 16, 23, 79, 80, 81, 83, 83:1, 84, 89, 212, 218, 227, 239, 254, 262, 277; Direct Violet 9, 47, 51, 66, 95; Direct Blue 71, 78, 94, 98, 225, 229, 244, 290, 301, 312; Direct Green 26, 28, 59; Direct Black 19, 22, 51, 56, 112, 113, 122; gegebenenfalls um deren Vorstufen, die durch Azokupplungsreaktion hergestellt werden.

30

Zweckmäßigerweise werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Reaktanden als wässrige Lösungen oder Suspensionen und vorzugsweise in äquivalenten Mengen dem Wirbelkammerreaktor zugeführt.

Die Azokupplungsreaktion erfolgt vorzugsweise in wässriger Lösung oder Suspension, es können aber auch organische Lösemittel, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasser eingesetzt werden, beispielsweise Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanole, wie n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, Pentanole, wie n-Pentanol, 2-Methyl-2-butanol, Hexanole, wie 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 2-Methyl-2-hexanol, 3-Ethyl-3-pentanol, Octanole, wie 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol, Cyclohexanol; oder Glykole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, oder Glycerin; Polyglykole, wie Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole; Ether, wie Methylisobutylether, Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan; Glykolether, wie Monomethyl- oder Monoethylether des Ethylen- oder Propylenglykols, Diethylenglykol-monomethylether, Diethylenglykol-monoethylether, Butylglykole oder Methoxybutanol; Ketone, wie Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylethylketon oder Cyclohexanon; aliphatische Säureamide, wie Formamid, Dimethylformamid, N-Methylacetamid oder N,N-Dimethylacetamid; Harnstoffderivate, wie Tetramethylharnstoff; oder cyclische Carbonsäureamide, wie N-Methylpyrrolidon, Valero- oder Caprolactam; Ester, wie Carbonsäure-C1-C6-alkylester, wie Ameisensäurebutylester, Essigsäureethylester oder Propionsäurepropylester; oder Carbonsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-glykolester; oder Glykoletheracetate, wie 1-Methoxy-2-propylacetat; oder Phthalsäure- oder Benzoesäure-C1-C6-alkylester, wie Benzoessäureethylester; cyclische Ester, wie Caprolacton; Nitrile, wie Acetonitril oder Benzonitril; aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Benzol; oder durch Alkyl, Alkoxy, Nitro oder Halogen substituiertes Benzol, wie Toluol, Xylole, Ethylbenzol, Anisol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol oder Brombenzol; oder andere substituierte Aromaten, wie Benzoessäure oder Phenol; aromatische Heterocyclen, wie Pyridin, Morpholin, Picolin oder Chinolin; sowie Hexamethylphosphorsäuretriamid, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, Dimethylsulfoxid und Sulfolan eingesetzt. Die genannten Lösemittel können auch als Mischungen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden mit Wasser mischbare Lösemittel eingesetzt.



Als Reaktanden für die Azokupplungsreaktion werden Diazoniumsalze von aromatischen oder heteroaromatischen Aminen eingesetzt, wie beispielsweise Anilin, 2-Nitroanilin, Anthranilsäuremethylester, 2,5-Dichloro-anilin, 2-Methyl-4-chloroanilin, 2-Chlor-anilin, 2-Trifluormethyl-4-chloroanilin, 2,4,5-Trichloroanilin;  
5 3-Amino-4-methyl-benzamid, 2-Methyl-5-chloranilin, 4-Amino-3-chloro-N'-methylbenzamid, o-Toluidin, o-Dianisidin, 2,2',5,5'-Tetrachlorbenzidin, 2-Amino-5-methyl-benzolsulfonsäure und 2-Amino-4-chloro-5-methyl-benzolsulfonsäure.

Von besonderem Interesse für Azopigmente sind folgende Aminkomponenten:  
10 4-Methyl-2-nitro-phenylamin, 4-Chloro-2-nitro-phenylamin, 3,3'-Dichloro-biphenyl-4,4'-diamin, 3,3'-Dimethyl-biphenyl-4,4'-diamin, 4-Methoxy-2-nitro-phenylamin, 2-Methoxy-4-nitro-phenylamin, 4-Amino-2,5-dimethoxy-N-phenylbenzensulfonamid, 5-Amino-isophthalsäuredimethylester, Anthranilsäure, 2-Trifluoromethyl-phenylamin, 2-Amino-terephthalsäuredimethylester, 1,2-Bis-(2-  
15 Amino-phenoxy)-ethan, 2-Amino-4-chloro-5-methyl-benzensulfonsäure, 2-Methoxyphenylamin, 4-(4-Amino-benzoylamino)-benzamid, 2,4-Dinitrophenylamin, 3-Amino-4-chloro-benzamid, 3-Amino-4-chloro-benzoesäure, 4-Nitrophenylamin, 2,5-Dichloro-phenylamin, 4-Methyl-2-nitro-phenylamin, 2-Chloro-4-nitro-phenylamin, 2-Methyl-5-nitro-phenylamin, 2-Methyl-4-nitro-  
20 phenylamin, 2-Methyl-5-nitro-phenylamin, 2-Amino-4-chloro-5-methylbenzensulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-1-sulfonsäure, 2-Amino-5-chloro-4-methyl-benzolsulfonsäure, 2-Amino-5-chloro-4-methyl-benzensulfonsäure, 2-Amino-5-methyl-benzolsulfonsäure, 2,4,5-Trichloro-phenylamin, 3-Amino-4-methoxy-N-phenyl-benzamid, 4-Amino-benzamid, 2-Amino-benzoesäure-  
25 methylester, 4-Amino-5-methoxy-2,N-dimethyl-benzensulfonamid, 2-Amino-N-(2,5-dichloro-phenyl)-terephthalsäuremonomethyl ester, 2-Amino-benzoesäurebutylester, 2-Chloro-5-trifluoromethyl-phenylamin, 4-(3-Amino-4-methyl-benzoylamino)-benzensulfonsäure, 4-Amino-2,5-dichloro-N-methylbenzensulfonamid, 4-Amino-2,5-dichloro-N,N-dimethyl-benzensulfonamid,  
30 6-Amino-1H-chinazolin-2,4-dion, 4-(3-Amino-4-methoxy-benzoylamino)-benzamid und 4-Amino-2,5-dimethoxy-N-methyl-benzensulfonamid, 5-Aminobenzimidazolon, 6-Amino-7-methoxy-1,4-dihydro-chinoxalin-2,3-dion, 3-Amino-4-methylbenzoesäure-(2-chlorethylester), 3-Amino-4-chlor-benzoesäure-isopropylester,

3-Amino-4-chlor-benzotrifluorid, 3-Amino-4-methyl-benzoesäure-n-propylester, 2-Amino-naphthalin-3,6,8-trisulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-4,6,8-trisulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-4,8-disulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-6,8-disulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Amino-2-hydroxy-benzol-5-sulfonsäure, 1-Amino-4-acetylamino-benzol-2-sulfonsäure, 2-Aminoanisol, 2-Aminomethoxybenzol- $\omega$ -methansulfonsäure, 2-Aminophenol-4-sulfonsäure, o-Anisidin-5-sulfonsäure, [2-(3-Amino-1,4-dimethoxy-benzensulfonyl)ethyl]-schwefelsäureester und [2-(1-Methyl-3-amino-4-methoxy-benzensulfonyl)ethyl]-schwefelsäureester.

10

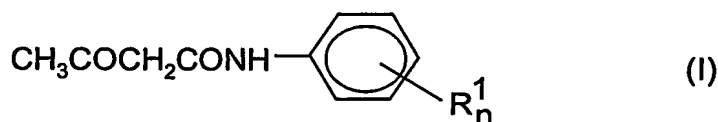
Von besonderem Interesse für Azofarbstoffe sind folgende Aminkomponenten: [2-(4-Amino-benzensulfonyl)-ethyl]schwefelsäureester, [2-(4-Amino-5-methoxy-2-methyl-benzensulfonyl)-ethyl] schwefelsäureester, [2-(4-Amino-2,5-dimethoxy-benzensulfonyl)-ethyl] schwefelsäureester, {2-[4-(5-Hydroxy-3-methyl-pyrazol-1-yl)-benzensulfonyl]-ethyl}schwefelsäureester, [2-(3-Amino-4-methoxy-benzensulfonyl)-ethyl]schwefelsäureester und [2-(3-Amino-benzensulfonyl)-ethyl]schwefelsäureester.

15

Von besonderem Interesse für Azopigmente sind folgende

20 Kupplungskomponenten:

Acetessigsäurearylide der allgemeinen Formel (I),



25 in welcher

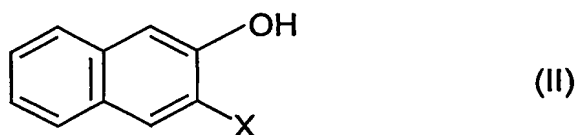
n eine Zahl von 0 bis 3 bedeutet, und

R<sup>1</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl; eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, wie Methoxy oder Ethoxy; eine Trifluormethylgruppe; eine Nitrogruppe; ein Halogenatom wie Fluor, Chlor oder Brom; eine NHCOCH<sub>3</sub>-Gruppe; eine SO<sub>3</sub>H-Gruppe; eine SO<sub>2</sub>NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>-Gruppe, in der R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten; eine

30

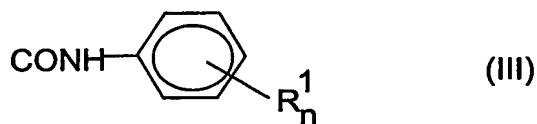
COOR<sup>10</sup>-Gruppe, in der R<sup>10</sup> die vorstehend genannte Bedeutung hat; oder eine COONR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>-Gruppe sein kann, in der R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl steht, wobei der Phenylring durch ein zwei oder drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Trifluormethyl, Nitro, Halogen, COOR<sup>10</sup>, wobei R<sup>10</sup> die oben genannte Bedeutung hat, COONR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, wobei R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und die vorstehend genannte Bedeutung haben, substituiert sein kann, wobei bei n > 1 R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sein kann;

2-Hydroxynaphthaline der allgemeinen Formel (II),

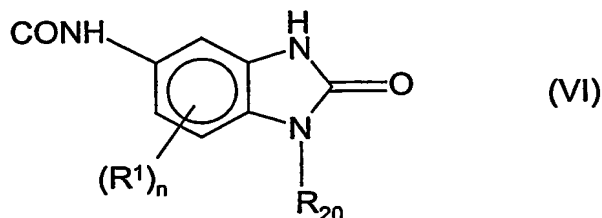


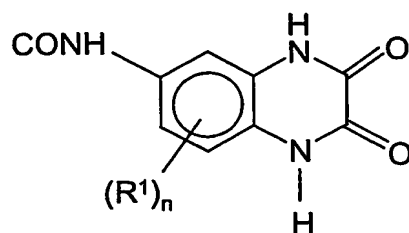
15 in welcher

X für Wasserstoff, für eine COOH-Gruppe oder für eine Gruppe der allgemeinen Formel (III), (VI) oder (VII) steht;



20





(VII)

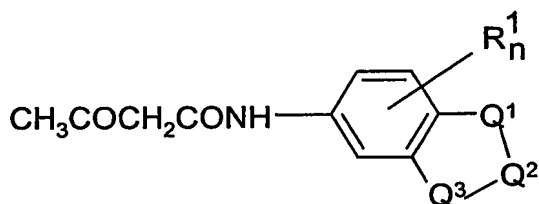
in welcher n und R<sup>1</sup> wie oben definiert sind; und  
R<sup>20</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet;

5

Bisacetoacetylierte Diaminophenyle und -biphenyle, N,N'-Bis(3-hydroxy-2-naphthoyl)-phenylendiamine, wobei der Phenyl- oder Biphenylring unsubstituiert oder mit 1, 2, 3 oder 4 gleichen oder verschiedenen Resten CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>, F, Cl, CF<sub>3</sub> substituiert sein können;

10

Acetessigsäurearylide von zweikernigen Heterocyclen der allgemeinen Formel (IV),



(IV)

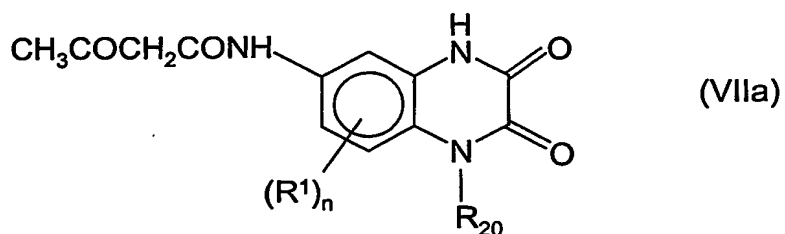
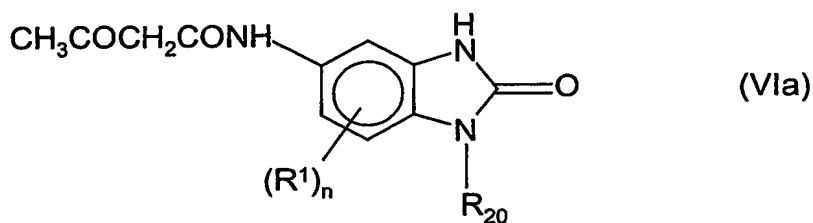
15 in welcher n und R<sup>1</sup> wie oben definiert sind,

Q<sup>1</sup>, Q<sub>2</sub> und Q<sup>3</sup> gleich oder verschieden sein können und N, NR<sup>2</sup>, CO, N-CO, NR<sup>2</sup>-CO, CO-N, CO-NR<sup>2</sup>, CH, N-CH, NR<sup>2</sup>-CH, CH-N, CH-NR<sup>2</sup>, CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-N, CH<sub>2</sub>-NR<sup>2</sup> oder SO<sub>2</sub>, bedeuten, wobei

20 R<sup>2</sup> für ein Wasserstoffatom; für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl; oder für eine Phenylgruppe steht, die unsubstituiert oder durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Trifluormethyl, Nitro, Cyano ein oder mehrfach substituiert sein kann,

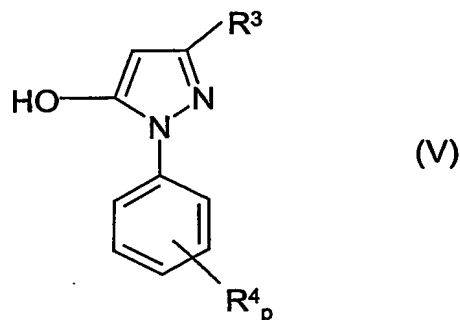
mit der Maßgabe, dass die Kombination von  $Q^1$ ,  $Q^2$  und  $Q^3$  mit den zwei Kohlenstoffatomen des Phenylrings einen gesättigten oder ungesättigten, fünf oder sechsgliedrigen Ring ergibt;  
bevorzugt Acetessigsäurearylide der allgemeinen Formel (VIa) und (VIIa),

5



10

worin  $R^1$  und  $n$  wie vorstehend definiert und  $R^{20}$  Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist;  
sowie Pyrazolone der allgemeinen Formel (V),



15

in welcher

- $R^3$  eine Gruppe  $CH_3$ ,  $COOCH_3$  oder  $COOC_2H_5$ ,
- $R^4$  eine Gruppe  $CH_3$ ,  $SO_3H$  oder ein Chlor-Atom, und
- $p$  eine Zahl von 0 bis 3 bedeutet,

wobei bei  $p > 1$   $R^4$  gleich oder verschieden sein kann.

Von besonderem Interesse für Azofarbstoffe sind folgende Kupplungskomponenten:

- 5 4-[5-Hydroxy-3-methyl-pyrazol-1-yl]-benzensulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-1,5-disulfonsäure, 5-Methoxy-2-methyl-4[3-oxo-butyrylamino]-benzensulfonsäure, 2-Methoxy-5-methyl-4-[3-oxo-butyrylamino]-benzensulfonsäure, 4-Acetylamino-2-amino-benzensulfonsäure, 4-[4-Chloro-6-(3-sulfo-phenylamino)-[1,3,5]-triazin-2-yl-amino]-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure, 4-Acetylamino-5-hydroxy-
- 10 naphthalin-2,7-disulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure, 5-Hydroxy-1-[4-sulfophenyl]-1H-pyrazol-3-carbonsäure, 2-Amino-naphthalin-6,8-disulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Aminoanisol, 2-Aminomethoxybenzol- $\omega$ -methansulfonsäure und 1,3,5-Trishydroxybenzol.

15

Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Azofarbmitteln können auch die in den konventionellen Verfahren verwendeten Hilfsmittel wie beispielsweise Tenside, pigmentäre und nichtpigmentäre Dispergiermittel, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender, Farbmittel zum

20 Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder eine Kombination davon eingesetzt werden.

Die Zugabe der Hilfsmittel kann zu einem beliebigen Zeitpunkt vor, während oder nach der Reaktion im Wirbelkammerreaktor erfolgen, auf einmal oder in mehreren

25 Portionen. Dabei können die Hilfsmittel beispielsweise vor dem Einspritzen zu den Lösungen oder Suspensionen der Reaktanden, aber auch während der Reaktion in flüssiger, gelöster oder suspendierter Form zugegeben werden.

Die Gesamtmenge der zugegebenen Hilfsmittel kann 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das

30 Azofarbmittel, betragen.

Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive und nichtionische Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht.

Beispiele für Tenside, pigmentäre und nichtpigmentäre Dispergiermittel, die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden können, sind in der EP-A-1 195 411 angegeben.

- 5 Da das Einhalten eines gewünschten pH-Wertes während und nach der Reaktion oft entscheidend für die Qualität ist, können mittels eines separaten Strahls auch Pufferlösungen zugeführt werden, vorzugsweise von organischen Säuren und deren Salzen, wie beispielsweise Ameisensäure/Formiat-Puffer, Essigsäure/Acetat-Puffer, Zitronensäure/Citrat-Puffer; oder von anorganischen
- 10 Säuren und deren Salzen, wie beispielsweise Phosphorsäure/Phosphat-Puffer oder Kohlensäure/ Hydrogencarbonat- bzw. Carbonat-Puffer.

- Es ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch möglich, durch den Einsatz mehr als eines Diazoniumsalzes und/oder mehr als einer Kupplungskomponente
- 15 Mischungen oder auch, im Falle von festen Produkten, Mischkristalle von Azofarbstoffen herzustellen. Dabei können die Reaktanden als Mischung oder getrennt eingespritzt werden.

- Vorzugsweise wird das Azofarbstoffmittel direkt nach der Reaktion isoliert. Es ist aber
- 20 auch möglich, eine Nachbehandlung (Finish) mit Wasser und/oder einem organischen Lösemittel durchzuführen, beispielsweise bei Temperaturen von 20 bis 250°C, gegebenenfalls auch unter Zusatz von Hilfsmitteln.

B) Feinverteilung von organischen Pigmenten durch Fällung:

25

- Zahlreiche organische Pigmente fallen bei der Synthese als grobkristalline Rohpigmente an, die erst einer Feinverteilung unterworfen werden müssen, bevor sie als Pigment einsetzbar sind. Eine Möglichkeit, dieses Ziel ohne Mahlaggregate zu erreichen, ist das Lösen des Rohpigments in einem Lösemittel und
- 30 anschließende Fällung.

Es wurde gefunden, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Wirbelkammerreaktors besonders feinteilige und farbstarke Pigmente erzeugt werden können.

Zweckmäßigerweise wird dabei so verfahren, dass die Pigmentlösung durch 1, 2 oder mehrere Düsen in die mit Fällmedium gefüllte Wirbelkammer gespritzt wird. Durch 1, 2 oder mehrere weitere Düsen wird weiteres Fällmedium eingespritzt, um eine kontinuierliche Betriebsweise zu ermöglichen.

5

Die Temperaturen der zugeführten Pigmentlösung und des Fällmediums liegen zweckmäßigerweise im Bereich von -50 bis 250°C, vorzugsweise zwischen 0 und 190°C, besonders zwischen 0 bis 170°C.

- 10 Wenn bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden soll, kann die für die Erwärmung erforderliche Energie vor dem Austritt aus den Düsen der Pigmentlösung und/oder dem Fällmedium, beispielsweise in den zuführenden Leitungen, oder über das thermostatisierbare Gehäuse zugeführt werden.
- 15 Für die Feinverteilung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden zweckmäßigerweise die bei ihrer Synthese oder bei ihrer Reinigung grobkristallin anfallenden Rohpigmente, Mischungen dieser Rohpigmente, Pigmentzubereitungen dieser Rohpigmente, oberflächenbehandelte Rohpigmente oder grobkristalline Mischkristallrohpigmente eingesetzt.
- 20 Als grobkristalline Rohpigmente kommen beispielsweise solche aus der Gruppe der Perylene, Perinone, Chinacridone, beispielsweise unsubstituiertes Chinacridon der beta- oder der gamma-Phase oder auch Chinacridonmischkristallrohpigmente, Chinacridonchinone, Anthrachinone, Anthanthrone, Benzimidazolone, Disazokondensationspigmente, Azopigmente, Indanthrone, Phthalocyanine, wie
- 25 beispielsweise chlorierte CuPc, unchlorierte CuPc der alpha- oder beta-Phase, metallfreie Phthalocyanine oder Phthalocyanine mit anderen Metallatomen wie beispielsweise Aluminium oder Cobalt, Dioxazine, beispielsweise Triphendioxazine, Aminoanthrachinone, Diketopyrrolopyrrole, Indigopigmente, Thioindigopigmente, Thiazinindigopigmente, Isoindoline, Isoindolinone,
- 30 Pyranthronen, Isoviolanthrone, Flavanthronen und Anthrapyrimidine, einzeln, in Mischungen oder als Mischkristalle, z.B. aus zwei oder drei solcher Pigmente, in Betracht.



Unter grobkristallinen Rohpigmenten werden solche Rohpigmente verstanden, die erst nach einer Zerkleinerung der Teilchen zum Pigmentieren von organischen Materialien geeignet sind. In den meisten Fällen sind dies solche mit einer mittleren Teilchengröße  $D_{50}$  von mehr als 1  $\mu\text{m}$ .

5

Als Lösemittel kommen alle Flüssigkeiten wie organische Lösemittel, Säuren und Laugen, und Mischungen daraus, gegebenenfalls auch unter Zusatz von Wasser, in Betracht, von denen höchstens die 40-fache Gewichtsmenge, bevorzugt höchstens die 25-fache Gewichtsmenge, insbesondere höchstens die 15-fache Gewichtsmenge, bezogen auf das Gewicht des zu lösenden Rohpigments, eingesetzt werden muss, um eine vollständige Lösung des Rohpigments zu erreichen. Ökonomisch zweckmäßig sind daher Lösungen, deren gelöster Pigmentanteil 2,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, beträgt.

15

Als Lösemittel werden bevorzugt Säuren wie Schwefelsäure, beispielsweise als 96 gew.-%ige Schwefelsäure, als Monohydrat oder als Oleum; Chlorsulfonsäure und Polyphosphorsäure, einzeln oder in Mischung, eingesetzt. Diese Säuren können auch als Mischungen mit einem oder mehreren organischen Lösemitteln eingesetzt werden, wie Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanole, wie n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, Pentanole, wie n-Pentanol, 2-Methyl-2-butanol, Hexanole, wie 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 2-Methyl-2-hexanol, 3-Ethyl-3-pentanol, Octanole, wie 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol, Cyclohexanol; oder Glykole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, oder Glycerin; Polyglykole, wie Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole; Ether, wie Methylisobutylether, Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan; Glykoether, wie Monomethyl- oder Monoethylether des Ethylen- oder Propylenglykols, Diethylenglykol-monomethylether, Diethylenglykol-monoethylether, Butylglykole oder Methoxybutanol; Ketone, wie Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methyläthylketon oder Cyclohexanon; aliphatische Säureamide, wie Formamid, Dimethylformamid, N-Methylacetamid oder N,N-Dimethylacetamid; Harnstoffderivate, wie Tetramethylharnstoff; oder cyclische Carbonsäureamide,

30

- wie N-Methylpyrrolidon, Valero- oder Caprolactam; Ester, wie Carbonsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylester, wie Ameisensäurebutylester, Essigsäureethylester oder Propionsäurepropylester; oder Carbonsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-glykolester; oder Glykoetheracetate, wie 1-Methoxy-2-propylacetat; oder Phthalsäure- oder
- 5 Benzoessäure-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylester, wie Benzoessäureethylester; cyclische Ester, wie Caprolacton; Nitrile, wie Acetonitril oder Benzonitril; aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Benzol; oder durch Alkyl, Alkoxy, Nitro oder Halogen substituiertes Benzol, wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Anisol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol oder Brombenzol;
- 10 oder andere substituierte Aromaten, wie Benzoessäure oder Phenol; aromatische Heterocyclen, wie Pyridin, Morpholin, Picolin oder Chinolin; sowie Hexamethylphosphorsäuretriamid, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, Dimethylsulfoxid und Sulfolan.
- 15 Weiterhin als Lösemittel bevorzugt werden Mischungen aus organischen, polaren Lösemitteln, beispielsweise aliphatische Säureamide, wie Formamid, Dimethylformamid oder N,N-Dimethylacetamid; Harnstoffderivate, wie Tetramethylharnstoff; cyclische Carbonsäureamide, wie N-Methylpyrrolidon, Valero- oder Caprolactam; Nitrile, wie Acetonitril; aromatische Lösemittel, wie
- 20 Nitrobenzol, o-Dichlorbenzol, Benzoessäure oder Phenol; aromatische Heterocyclen, wie Pyridin, oder Chinolin; Hexamethylphosphorsäuretriamid, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan; oder gegebenenfalls Mischungen dieser Lösemittel mit Laugen, wie Oxiden oder Hydroxiden der Alkali- oder Erdalkalimetalle, wie beispielsweise Kalilauge oder Natronlauge.
- 25 Besonders bevorzugte polare, organische Lösemittel sind Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid und Sulfolan als Mischung mit Kalilauge oder Natronlauge.
- 30 Als Fällmedium können prinzipiell alle Flüssigkeiten eingesetzt werden, die bei der Mischung mit der Pigmentlösung die Löslichkeit des Pigments soweit herabsetzen, dass eine möglichst quantitative Fällung stattfindet. Es kommen daher Wasser,

eine wässrig-organische Flüssigkeit oder eine organische Flüssigkeit, mit oder ohne Zusatz von Säuren oder Laugen, in Betracht.

Im Falle der Pigmentlösungen in Säure wird bevorzugt Wasser als Fällmedium verwendet, das Wasser kann aber auch in Mischung mit einer bevorzugt mit

5 Wasser mischbaren, organischen Flüssigkeit eingesetzt werden. Es ist auch möglich, die Säure während der Fällung teilweise oder ganz zu neutralisieren.

Im Falle der alkalischen Pigmentlösungen in einem polaren Lösemittel ist das Fällmedium bevorzugt Wasser oder eine wässrig-organische Flüssigkeit, gegebenenfalls mit Säurezusatz, oder eine Mischung aus einer organischen

10 Flüssigkeit mit einer Säure.

Als organische Flüssigkeiten für das Fällmedium können beispielsweise Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol,

Isopropanol, Butanole, wie n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, Pentanole, wie

15 n-Pentanol, 2-Methyl-2-butanol, Hexanole, wie 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 2-Methyl-2-hexanol, 3-Ethyl-3-pentanol, Octanole, wie 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol, Cyclohexanol; oder Glykole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol,

Propylenglykol, Dipropylenglykol, oder Glycerin; Polyglykole, wie

Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole; Ether, wie Methylisobutylether,

20 Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan; Glykolether, wie Monomethyl- oder Monoethylether des Ethylen- oder Propylenglykols, Diethylenglykol-monomethylether, Diethylenglykol-monoethylether, Butylglykole oder Methoxybutanol; Ketone, wie Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon,

Methylethylketon oder Cyclohexanon; aliphatische Säureamide, wie Formamid,

25 Dimethylformamid, N-Methylacetamid oder N,N-Dimethylacetamid;

Harnstoffderivate, wie Tetramethylharnstoff; oder cyclische Carbonsäureamide,

wie N-Methylpyrrolidon, Valero- oder Caprolactam; Ester, wie Carbonsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylester, wie Ameisensäurebutylester, Essigsäureethylester oder

Propionsäurepropylester; oder Carbonsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-glykolester; oder

30 Glykoletheracetate, wie 1-Methoxy-2-propylacetat; oder Phthalsäure- oder

Benzosäure-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylester, wie Benzoessäureethylester; cyclische Ester, wie

Caprolacton; Nitrile, wie Acetonitril oder Benzonitril; aliphatische oder aromatische

Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Benzol; oder durch Alkyl, Alkoxy, Nitro

- oder Halogen substituiertes Benzol, wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Anisol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol oder Brombenzol; oder andere substituierte Aromaten, wie Benzoesäure oder Phenol; aromatische Heterocyclen, wie Pyridin, Morpholin, Picolin oder Chinolin; sowie
- 5 Hexamethylphosphorsäuretriamid, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, Dimethylsulfoxid und Sulfolan; oder Mischungen dieser Flüssigkeiten eingesetzt werden.

- Im erfindungsgemäßen Verfahren können auch übliche Hilfsmittel wie beispielsweise Tenside, nichtpigmentäre und pigmentäre Dispergiermittel,
- 10 Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder eine Kombination davon eingesetzt werden.

- 15 Die Gesamtmenge der zugegebenen Hilfsmittel kann 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Rohpigment, betragen.

- Beispiele für Tenside, pigmentäre und nichtpigmentäre Dispergiermittel, die für die
- 20 erfindungsgemäße Fällung eingesetzt werden können, sind in der EP-A-1 195 413 angegeben.

- Es ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch möglich, durch den Einsatz mehr als eines Rohpigments Mischungen oder gegebenenfalls auch Mischkristalle
- 25 von Pigmenten herzustellen. Bevorzugt werden dabei die Rohpigmente zusammen gelöst und eingespritzt, sie können aber auch als getrennte Lösungen eingespritzt werden.

- Das Pigment kann direkt nach der Fällung isoliert werden, gegebenenfalls ist es
- 30 aber auch möglich, mit oder ohne Zwischenisolierung eine Nachbehandlung (Finish) mit Wasser und/oder einem organischen Lösemittel durchzuführen, beispielsweise bei Temperaturen von 20 bis 250°C, gegebenenfalls unter Zusatz von Hilfsmitteln.

C) Herstellung von flüssigen Pigmentpräparationen:

Pigmentpräparationen sind Dispersionen von Pigmenten in flockungsstabilisierenden, flüssigen Medien. Außer dem Pigment und dem flockungsstabilisierenden, flüssigen Medium können noch Hilfsmittel enthalten sein. Die Pigmente sind im flockungsstabilisierenden, flüssigen Medium dispergiert und von diesem vollständig umhüllt. Die flockungsstabilisierenden, flüssigen Medien sind mit dem vorgesehenen Anwendungsmedium ähnlich bzw. gut verträglich. Die Pigmente sind in den Pigmentpräparationen in höheren

Konzentrationen enthalten als im späteren Anwendungsmedium.

Pigmentpräparationen dienen als Farbmittel zum Pigmentieren von hochmolekularen Materialien, wie Lacken, Dispersionsfarben, Tinten wie beispielsweise Ink-Jet Tinten, Druckfarben, Kunststoffen und Druckfarben für den Textildruck. Beim Einarbeiten von Pigmenten in diese Medien treten häufig

Schwierigkeiten auf, da sich zahlreiche Pigmente im Anwendungsmedium nur unter hohem Aufwand in einen dispergierten Zustand mit befriedigenden anwendungstechnischen Eigenschaften bringen lassen. Wenn die Pigmentteilchen zu grobteilig sind, lassen sich keine brauchbaren Ergebnisse erzielen,

beispielsweise wird die optimale Farbstärke nicht erreicht. Während und nach einem Dispergiervorgang können Flockungserscheinungen auftreten, die zu Viskositätsänderungen des Anwendungsmediums, zu Farbtonänderungen und Verlusten an Farbstärke, Deckvermögen, Glanz, Homogenität und Brillanz bei den gefärbten Materialien führen. Diese Schwierigkeiten können durch den Einsatz geeigneter Pigmentpräparationen vermieden werden. Pigmentpräparationen

lassen sich normalerweise mit geringem Verteilungs- und Mischaufwand und ohne ökologische Probleme in die flockungsstabilisierenden, flüssigen Medien einarbeiten und zeichnen sich in vielen Anwendungsmedien durch hervorragende coloristische und rheologische Eigenschaften sowie durch günstiges Flockungs- und Absetzverhalten aus.

Für die Herstellung von Pigmentpräparationen werden normalerweise feinteilige Pigmente eingesetzt. Die Einarbeitung in die flockungsstabilisierenden, flüssigen Medien erfolgt hierbei durch Dispergierung in Rollmühlen, Schwingmühlen,

Rührwerkskugelmöhlen mit niedriger und hoher Energiedichte, Mischern, Walzenstühlen oder Knetern. Der verwendete Dispergierapparat ist abhängig von der Dispergierbarkeit des eingesetzten Pigments, dem flockungsstabilisierenden, flüssigen Medium und den Hilfsmitteln.

5

Bei den bislang bekannten Verfahren wird die Energie mechanisch eingetragen, der größte Teil der Energie wird in Wärme umgewandelt, nur ein Bruchteil der eingetragenen Energie wird effektiv zur Mahlung und Feinverteilung verwendet. Bei Verwendung von Mahlhilfsmitteln wie Kugeln kommt es zu Abrieb und damit

- 10 zu Kontamination des Produkts durch Fremdstoffe. Der scale-up von neuen Produkten vom Labormaßstab in den großtechnischen Maßstab ist oft aufwendig und kann Schwierigkeiten bereiten, da beispielsweise der Eintrag der mechanischen Energie, die Übertragung der Energie zur effektiven Mahlung, der Energieverlust durch Erzeugung von Wärme und die notwendige Abfuhr der
- 15 Wärme stark von den Apparategeometrien und -größen abhängen und damit auch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens im großtechnischen Maßstab mitbestimmen.

- Es wurde gefunden, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Wirbelkammerreaktors flüssige Pigmentpräparationen mit besonders vorteilhaften rheologischen und
- 20 coloristischen Eigenschaften erzeugt werden können. Zweckmäßigerweise wird dabei so verfahren, dass eine 10 bis 80 gew.-%ige, vorzugsweise 20 bis 60 gew.-%ige, insbesondere 30 bis 50 gew.-%ige, Suspension eines Rohpigments, Präpigments und/oder Pigments, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension, in einem flockungsstabilisierenden, flüssigen Medium über 1, 2
- 25 oder mehrere Düsen in die Wirbelkammer gespritzt wird.

- Die Temperaturen der zugeführten Suspensionen liegen zweckmäßigerweise im Bereich von  $-50$  bis  $250^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von  $0$  bis  $180^{\circ}\text{C}$ , besonders zwischen  $0$  und  $100^{\circ}\text{C}$ , insbesondere zwischen  $10$  bis  $80^{\circ}\text{C}$ . Es kann auch über dem
- 30 Siedepunkt des flockungsstabilisierenden, flüssigen Mediums unter Druck gearbeitet werden.

Wenn bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden soll, kann die für die Erwärmung erforderliche Energie vor dem Austritt aus den Düsen der Suspension, beispielsweise in den zuführenden Leitungen, oder über das thermostatisierbare Gehäuse zugeführt werden.

5

Für das erfindungsgemäße Verfahren können prinzipiell alle organischen und anorganischen Pigmente eingesetzt werden, beispielsweise organische Pigmente wie Perylen-, Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthrachinon-, Anthanthron-, Benzimidazol-, Disazokondensations-, Azo-, Indanthron-,

- 10 Phthalocyanin-, Triarylcarbonium-, Dioxazin-, wie beispielsweise Triphendioxazin, Aminoanthrachinon-, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron-, Anthrapyrimidin- oder Carbon Black-Pigmente (Ruß), Mischkristalle oder Mischungen davon; oder anorganische Pigmente wie beispielsweise Titandioxid-,
- 15 Zinksulfid-, Zinkoxid-, Eisenoxid-, Chromoxid-, Mischmetalloxid- (wie beispielsweise Nickelrutilgelb, Chromrutilgelb, Kobaltblau, Kobaltgrün, Zinkeisenbraun, Spinelschwarz), Cadmium-, Wismuth-, Chromat-, Ultramarin-, Eisenblaupigmente und Mischungen daraus, und Mischungen aus anorganischen und organischen Pigmenten. Es werden zweckmäßigerweise die bei ihrer
- 20 Synthese oder bei ihrer Reinigung grobkristallin anfallenden Rohpigmente, Mischungen dieser Rohpigmente, Pigmentzubereitungen dieser Rohpigmente, oberflächenbehandelte Rohpigmente oder grobkristalline Mischkristallrohpigmente eingesetzt, insbesondere grobkristalline Chinacridonrohpigmente der beta- oder der gamma-Phase, grobkristalline Chinacridonmischkristallrohpigmente,
- 25 grobkristalline Kupferphthalocyaninrohpigmente der alpha- oder beta-Phase, grobkristalline chlorierte Kupferphthalocyanine, grobkristalline Dioxazin-, Perylen-, Indanthron-, Perinon-, Chinacridonchinon-, Anthrachinon-, Aminoanthrachinon- und Anthanthronrohpigmente.

- Unter grobkristallinen Rohpigmenten werden solche Rohpigmente verstanden, die
- 30 erst nach einer Zerkleinerung der Teilchen zum Pigmentieren von organischen Materialien geeignet sind. In den meisten Fällen sind dies solche mit einer mittleren Teilchengröße  $D_{50}$  von mehr als 1  $\mu\text{m}$ .

Es können auch bereits feinverteilte, aber stark agglomerierte und damit schwer dispergierbare Präpigmente oder schwer dispergierbare Pigmente oder auch Mischungen von grobkristallinen Rohpigmenten, Präpigmenten und Pigmenten eingesetzt werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, leicht dispergierbare  
5 Pigmente, Präpigmente oder Rohpigmente nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Pigmentpräparationen zu überführen.

Das Dispergierverhalten eines Pigments ist sein Verhalten beim Dispergieren hinsichtlich der Änderung verschiedener Kriterien des Dispersionszustands  
10 (beispielsweise Teilchengröße, Farbstärke, Glanz) in Abhängigkeit von verschiedenen Einflussgrößen (Dispergiergerät, Dispergiervorgang, Dispergierzeit, Mahlgutzusammensetzung).

Zur Beurteilung des Dispergierverhaltens von schwer dispergierbaren Pigmenten wird hauptsächlich die Farbstärke herangezogen. Sie nimmt mit steigender Güte  
15 des Dispersionszustands und mit zunehmender Teilchenfeinheit zu. Deshalb kann auch der mittlere Teilchendurchmesser ( $D_{50}$ ) für die Beurteilung der Dispergierbarkeit herangezogen werden. Das Prüfmedium und die Dispergierbedingungen werden je nach Anwendungsbereich des Pigments vorher festgelegt. Als Maßzahl dient der zur Erzielung einer bestimmten mittleren  
20 Teilchengröße erforderliche Dispergieraufwand (Dispergierzeit). Die mittlere Teilchengröße ist abhängig von dem jeweils eingesetzten Pigment. Nur bei gleichen Dispergierbedingungen sind die erhaltenen Kennzahlen vergleichbar. Wenn der höchstzulässige Wert unter Standarddispergierbedingungen ( $t_{\max} = 240$  Min.) überschritten wird, ist dieses Pigment schwer dispergierbar und für den  
25 Einsatz zur Herstellung von Pigmentpräparationen auf einer herkömmlichen Rührwerkskugelmühle nicht geeignet.

Als schwer dispergierbare Präpigmente gelten beispielsweise Dioxazin-, Phthalocyanin-, Anthanthron-, Perylen- und Chinacridonpräpigmente. Als schwer dispergierbare Pigmente gelten Azo-, Dioxazin-, Phthalocyanin-, Anthanthron-,  
30 Perylen-, Chinacridon-, Diketopyrrolopyrrol-, Isoindolinon- und Isoindolinpigmente.

Unter einem flockungsstabilisierenden, flüssigen Medium wird ein Medium verstanden, das die Reagglomeration der dispergierten Pigmentteilchen in der



Dispersion verhindert. Die Flockungsbeständigkeit wird bestimmt durch den „Rub-out“-Test, bei dem der Farbstärkeunterschied oder die Farbtondifferenz der flockulierten und deflockulierten Probe bestimmt wird. Ein

flockungsstabilisierendes, flüssiges Medium im Sinne der vorliegenden Erfindung  
5 bewirkt einen Farbstärkeunterschied von kleiner als 10 %. Die Bestimmung der Farbstärke erfolgt dabei nach DIN 55986.

Das flockungsstabilisierende, flüssige Medium besteht aus einem oder mehreren Trägermaterialien, und gegebenenfalls aus Wasser und/oder einem oder mehreren der nachstehend genannten organischen Lösemittel.

10 Als Trägermaterialien kommen beispielsweise in Betracht: pigmentäre und nichtpigmentäre Dispergiermittel; Harze, wie Novolake, Alkydmelaminharze, Acrylmelaminharze oder Polyurethanharze; Weichmacher, wie Diisodecylphthalat oder Dioctylphthalat.

15 Beispiele für Tenside, pigmentäre und nichtpigmentäre Dispergiermittel, die für die erfindungsgemäße Herstellung flüssiger Pigmentpräparationen eingesetzt werden können, sind in der EP-A-1 195 414 angegeben.

Als organische Lösemittel des flockungsstabilisierenden, flüssigen Mediums im  
20 Sinne der vorliegenden Erfindung kommen, gegebenenfalls mit Wasser mischbare, Alkohole, Glykole und Glykolether, wie Ethanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Ethylenglykoldimethylether oder Glycerin; Polyglykole, wie Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole; Polyole; Polyetherpolyole; aromatische Lösemittel, wie  
25 beispielsweise white spirit; Ketone, wie beispielsweise Methylethylketon; oder Ester, wie beispielsweise Butylester; in Betracht.

In dem flockungsstabilisierenden, flüssigen Medium sind gegebenenfalls noch ein oder mehrere Hilfsmittel, wie beispielsweise Füllstoffe, Stellmittel, Wachse,  
30 Entschäumer, Extender, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, beispielsweise Zucker, wie Rohrzucker, oder Harnstoffe, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder

eine Kombination davon, in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Pigmentpräparation, enthalten.

Beispielsweise sind Wasser als solches, einwertige Alkohole, Ketone oder deren  
5 Mischungen mit Wasser ohne Trägermaterial keine flockungsstabilisierenden, flüssigen Medien im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei beliebigen pH-Werten durchgeführt werden, beispielsweise bevorzugt man neutrale bis alkalische pH-Werte bei  
10 wässrigen Präparationen, die für Dispersionsfarben eingesetzt werden.

Die Pigmentpräparationen werden in Form von flüssigen Dispersionen, Teigen oder Pasten erhalten. Die Viskosität kann in weiten Bereichen variieren, vorzugsweise beträgt sie 0,01 bis 35 Pas, besonders bevorzugt 0,05 bis 25 Pas,  
15 insbesondere 0,05 bis 10 Pas. Entscheidend ist lediglich, dass die Pigmentpräparation noch förderbar ist.

Die Anzahl der Passagen ist abhängig von der Feinheitsanforderung für das jeweilige Anwendungsgebiet wie beispielsweise das Lack-, Druck- oder  
20 Kunststoffgebiet.

Unter Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Variationsmöglichkeiten lassen sich Pigmentpräparationen für verschiedene Verwendungszwecke herstellen. Dies kann gesteuert werden über die Art des Rohpigments, des Präpigments oder Pigments, die Art des Trägermaterials, des Lösemittels und der Hilfsmittel, sowie  
25 durch deren Konzentration, der Anzahl der Passagen und der Temperatur.

Die Herstellung von Pigmentpräparationen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hat sich als besonders wirtschaftlich und umweltfreundlich erwiesen, weil dabei keine Verschmutzung der Luft aufgrund von Staubeentwicklung auftritt.  
30 Außerdem werden nur geringe Mengen an Chemikalien und Lösemitteln eingesetzt, welche anschließend weiterverarbeitet werden können. Somit treten keine Entsorgungsprobleme auf.

Beim Einsatz von grobkristallinen Rohpigmenten entfällt die herkömmliche aufwendige Feinverteilung und der Lösemittelfinish zur Überführung in die Pigmentform. Die durch den bislang nötigen Lösemittelfinish bedingten Lösemittelverluste werden vermieden, und aufwendige Apparaturen für den

5 Lösemittelfinish und die Lösemittelregeneration werden nicht benötigt.

Wird in wässrigem oder wässrig-organischem Medium gemahlen, so können die feuchten Roh- oder Präpigmente eingesetzt werden. Dadurch entfällt eine teure Trocknung. Weil für alle Einsatzgebiete der gleiche Feinverteilungsapparat eingesetzt wird, entfällt die unwirtschaftliche Vorhaltung verschiedenartiger

10 Feinverteilungsapparate.

Die erfindungsgemäß hergestellten Azofarbstoffe, feinverteilten Pigmente sowie Pigmentpräparationen eignen sich zum Einfärben von natürlichen oder synthetischen hochmolekularen organischen Materialien, wie beispielsweise

15 Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat oder Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen,

20 Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester, Gummi, Casein, Latices, Silikone und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen.

Die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen können als plastische Massen, Gießharze, Pasten, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen,

25 Lacken, Lasuren, Schäumen, Tuschen, Tinten, Beizen, Anstrichstoffen, Dispersionsfarben oder Druckfarben vorliegen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Azofarbstoffe, feinverteilten Pigmente sowie Pigmentpräparationen sind auch geeignet als Farbstoffe in

30 elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Ein- oder Zweikomponentenpulvertönen (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

Des weiteren sind die erfindungsgemäß hergestellten Azofarbmittel, feinverteilten Pigmente sowie Pigmentpräparationen sind auch geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

Außerdem sind die erfindungsgemäß hergestellten Azofarbmittel, feinverteilten Pigmente sowie Pigmentpräparationen als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

Darüber hinaus sind die erfindungsgemäß hergestellten Azofarbmittel, feinverteilten Pigmente sowie Pigmentpräparationen auch als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die subtraktive als auch für die additive Farberzeugung, geeignet.

Die genannten erfindungsgemäß hergestellten Pigmentpräparationen können selbstverständlich als Pigment auch ein Azopigment enthalten, das nach der vorstehend unter A) beschriebenen Methode hergestellt wurde.

- 5 In einer besonderen Ausführungsform kann die erfindungsgemäß hergestellte Pigmentpräparation bereits selbst eine Tinte, insbesondere Ink-Jet-Tinte, oder ein elektrophotographischer Toner, z.B. ein Flüssigtoner, sein.

Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen.

Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler).

Mikroemulsionstinten enthalten im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäß hergestellten

- 15 Pigmentpräparationen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.

"Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäß hergestellten Pigmentpräparationen, 85 bis 20 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

In den nachfolgenden Beispielen wird ein Wirbelkammerreaktor verwendet, der entweder über zwei oder über drei Düsen mit einem Durchmesser von jeweils 300 µm verfügt. Die zwei oder drei Düsen schließen insgesamt einen Winkel von 25 144° ein und sind in einem Winkel von 30°, bezogen auf die Querschnittsfläche der Mischkammer, entgegen der Austrittsöffnung angestellt. Im Falle der Dreidüsen-Anordnung haben die Düsen einen Winkelabstand von 72°. Die Wirbelkammer ist ein Zylinder von 5 mm Durchmesser und 11 mm Länge.

- 30 Beispiel für eine Fällung: Feinverteilung von C.I. Pigment Blue 151

a) Herstellung der Pigment-Lösung:

In einem 12 l Rührgefäß werden 16364 g Schwefelsäure (96 gew.-%ig) vorgelegt und 1636 g Tetrachlor-phthalocyanin bei 30°C eingerührt und durch 2-stündiges Rühren bei 30°C gelöst.

5 b) Fällung im Wirbelkammerreaktor:

Alternative 1):

Die Pigment-Lösung wird mit einer Flussrate von 7 l/h (12,6 kg/h) und Wasser mit einer Flussrate von 23,8 l/h durch jeweils eine Düse in den Wirbelkammerreaktor  
10 dosiert. Die entstehende Pigmentsuspension (75°C) wird in einem Vorlagegefäß gesammelt, abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und weiter aufgearbeitet.

Alternative 2):

Die Pigment-Lösung wird mit einer Flussrate von 7 l/h (12,6 kg/h) durch eine  
15 Düse, und Wasser mit einer Flussrate von insgesamt 23,8 l/h durch zwei Düsen in den Wirbelkammerreaktor dosiert. Die entstehende Pigmentsuspension (75°C) wird in einem Vorlagegefäß gesammelt, abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und weiter aufgearbeitet.

20

Beispiel für eine Azokupplung: Kupplung von C.I. Pigment Red 269:

a) Herstellung der Anisbase-Diazo-Lösung:

25 Es werden 330 g Wasser vorgelegt und 290 g 3-Amino-4-methoxybenzanilid bei Raumtemperatur zunächst homogen verrührt, unter Zugabe von Salzsäure gefällt und mit 1,5 kg Wasser/Eis auf 10°C abgekühlt. Beim Diazotieren des gefällten Hydrochlorids mit 210 g Natriumnitrit entsteht schließlich eine gut rührbare  
30 Anisbase-Diazo-Lösung. Diese wird dann nach Zugabe eines Klärhilfsmittels in ein Vorlagegefäß abfiltriert.

b) Herstellung des Puffers für die Anisbase-Diazo-Lösung

Es werden 2 kg Wasser/Eis vorgelegt, 447 g Essigsäure sowie 774 g Natronlauge zugegeben und die Temperatur nach Zugabe von 1 kg Wasser bei

- 5 Raumtemperatur gehalten. Der Nitritüberschuss wird mit Amidosulfonsäure beseitigt.

c) Herstellung der Lösung der Kupplungskomponente (Naphtol)

- 10 Es werden 6 kg Wasser, enthaltend ein Benetzungshilfsmittel, vorgelegt und auf 80°C erhitzt. Unter Rühren werden 420 g N-(5-Chlor-2-methoxyphenyl)-3-hydroxynaphtalin-2-carboxamid eingetragen und alkalisch gelöst. Unter Zugabe von weiteren 13 kg Wasser/Eis wird die Naphtol-Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Schließlich wird diese unter Zugabe eines Klärhilfsmittels filtriert.

15

d) Azokupplung von C.I. Pigment Red 269 im Wirbelkammerreaktor:

Die Diazonium-Salz-Lösung und die Naphtol-Lösung werden mit einer Flussrate von 42,5 l/h bzw. 42,0 l/h durch jeweils eine Düse in den Wirbelkammerreaktor

20 dosiert. Die gekuppelte Pigmentsuspension (21°C, pH = 5,0) wird in einem Vorlagegefäß gesammelt, abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und weiter aufgearbeitet.

Beispiel für eine Herstellung einer Pigmentpräparation:

25

3800 g eines handelsüblichen Pigments P.R.168, 400 g eines 5-kernigen Nonylphenolkondensats aus Formaldehyd und Nonylphenol und 600 g eines ethoxylierten Oleylalkohols werden in 2500 g Ethylenglykol und 2700 g Wasser verrührt. Diese Suspension wird mit einer Flussrate von insgesamt 42,5 l/h durch

30 zwei Düsen in den Wirbelkammerreaktor dosiert. Die entstehende Pigmentpräparation wird in einem Vorlagegefäß gesammelt.

## Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Durchführung chemischer und physikalischer Prozesse, insbesondere zur Herstellung organischer Pigmente oder Pigmentpräparationen, dadurch gekennzeichnet, dass man zwei oder mehrere Flüssigkeiten oder Suspensionen durch zwei oder mehrere Düsen, die nicht coaxial zueinander ausgerichtet sind, mit einem Druck zwischen 1 und 1000 bar, und einem Volumenstrom zwischen 5 und 500 l/h, ohne Verwendung eines Trägergasstromes in eine Wirbelkammer spritzt, dadurch eine turbulente Durchmischung der flüssigen Phase unter Stoffveränderung herbeiführt und die flüssige Phase nach erfolgter Stoffveränderung kontinuierlich durch eine Auslassöffnung aus der Wirbelkammer austrägt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck 2 bis 500 bar beträgt.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Achsen der Düsen mit einem Winkel zwischen 0° und 90°, bezogen auf die Querschnittsfläche der Wirbelkammer, entgegen der Auslassöffnung angestellt sind.
- 4) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoffveränderung die Umsetzung zu einem Azofarbmittel ist.
- 5) Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung einen oder mehrere der Schritte Diazotierung, Kupplung, Verlackung und Komplexierung umfasst.
- 6) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine Umsetzung zu einem Azopigment aus der Gruppe C.I. Pigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 97, 98, 106, 111, 113, 114, 120, 126, 127, 150, 151, 154, 155, 174, 175, 176, 180, 181, 183, 191,



194, 198, 213; Pigment Orange 5, 13, 34, 36, 38, 60, 62, 72, 74; Pigment Red 2, 3, 4, 8, 9, 10, 12, 14, 22, 38, 48:1-4, 49:1, 52:1-2, 53:1-3, 57:1, 60, 60:1, 68, 112, 137, 144, 146, 147, 170, 171, 175, 176, 184, 185, 187, 188, 208, 210, 214, 242, 247, 253, 256, 262, 266; Pigment Violet 32; und Pigment Brown 25 durchgeführt wird.

7) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoffveränderung eine Dispergierung und/oder Feinverteilung eines Pigments in einem flüssigen Medium ist.

8) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Feinverteilung durch Einspritzen einer Pigmentlösung in die mit einem Fällmedium gefüllte Wirbelkammer erfolgt.

9) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment in der Wirbelkammer in einem flockungsstabilen, flüssigen Medium unter Erhalt einer flüssigen Pigmentpräparation dispergiert wird.

10) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment ein organisches Pigment aus der Gruppe der Perylen-, Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthrachinon-, Anthanthron-, Benzimidazolon-, Disazokondensations-, Azo-, Indanthron-, Phthalocyanin-, Triarylcarbonium-, Dioxazin-, Aminoanthrachinon-, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron-, Anthrapyrimidin- und Carbon Black-Pigmente, sowie Mischkristalle oder Mischungen davon ist.

11) Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmentpräparation ein elektrophotographischer Toner oder eine Ink-Jet-Tinte ist.

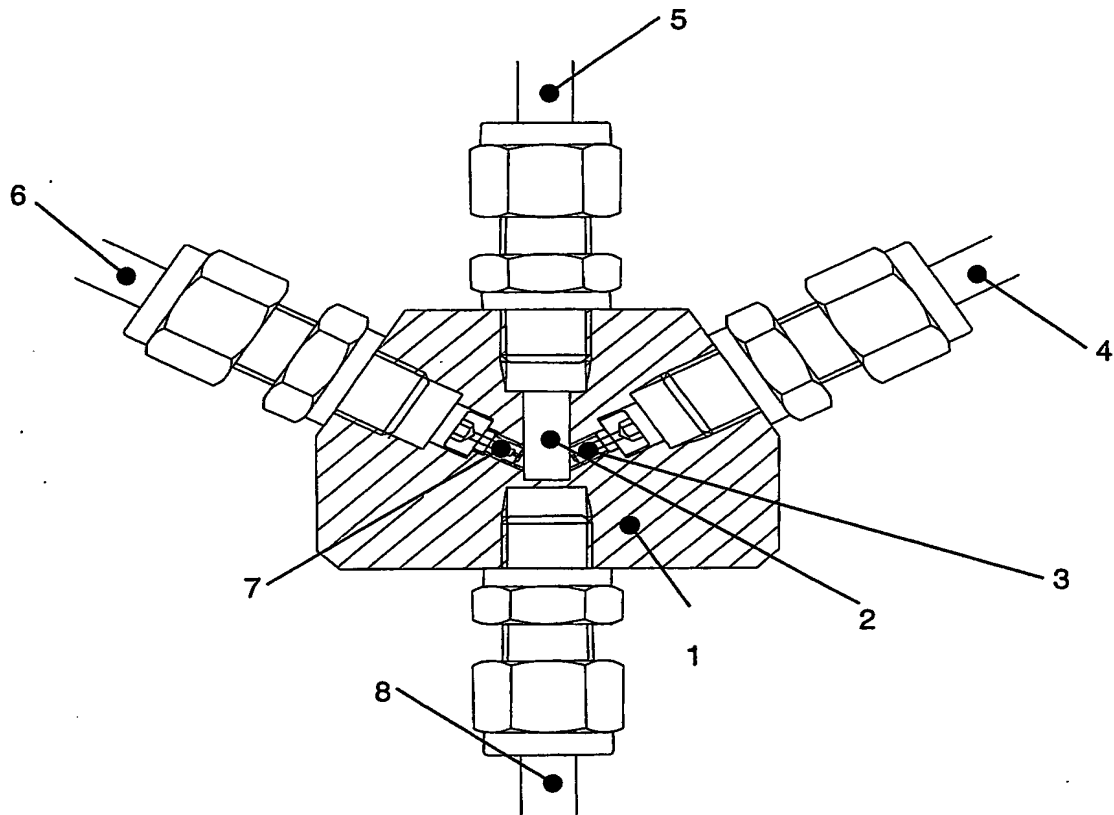
12) Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zwei oder mehrere Düsen

(3, 7) mit jeweils zugeordneter Pumpe und Zuführleitung (4, 6) zum Eindüsen von jeweils einem flüssigen Medium in eine von einem Gehäuse (1) umschlossene Wirbelkammer (2) vorgesehen sind, dass die Düsen nicht koaxial zueinander ausgerichtet sind, dass eine Auslassöffnung (5) zum Entfernen der entstehenden  
5 Produkte aus der Wirbelkammer (2) vorgesehen ist und dass gegebenenfalls eine Temperaturmessvorrichtung (8) an die Wirbelkammer herangeführt ist.

13) Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Achsen der Düsen mit einem Winkel zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ , bezogen auf die  
10 Querschnittsfläche der Wirbelkammer, entgegen der Auslassöffnung angestellt sind.

14) Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirbelkammer ein Volumen von 0,1 bis 100 ml, bevorzugt 1 bis 10 ml, hat.

1/1



**Fig. 1**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/10610

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C09B67/00 C09B67/20 C09B41/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 195 411 A (CLARIANT GMBH) 10 April 2002 (2002-04-10) cited in the application claims 1-15	1-14
Y	EP 1 195 414 A (CLARIANT GMBH) 10 April 2002 (2002-04-10) cited in the application claims 1-12	1-14
Y	EP 1 195 413 A (CLARIANT GMBH) 10 April 2002 (2002-04-10) cited in the application claims 1-16	1-14
A	US 6 340 387 B1 (J. ORTH-GERBER ET AL.) 22 January 2002 (2002-01-22) claims 1-11	1-14
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 2004

Date of mailing of the international search report

31/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Herz, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/EP 03/10610

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 607 336 A (E. E. JAFFE) 21 September 1971 (1971-09-21) claims 1-7	1-14
A	GB 2 009 204 A (CIBA-GEIGY AG) 13 June 1979 (1979-06-13) claims 1-15	1-14
A	PROCEEDINGS MICRO. TEC. VDE WORLD MICROTECHNOLOGIES CONGRESS, PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE ON MICROTECHNOLOGIES, vol. 1, 2000, pages 401-405, XP0001058349 * entire document *	1-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10610

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1195411	A	10-04-2002	DE 10049200 A1 EP 1195411 A1 JP 2002129050 A US 2002055619 A1	11-04-2002 10-04-2002 09-05-2002 09-05-2002
EP 1195414	A	10-04-2002	DE 10049202 A1 EP 1195414 A1 JP 2002161218 A US 2002040662 A1	11-04-2002 10-04-2002 04-06-2002 11-04-2002
EP 1195413	A	10-04-2002	DE 10049201 A1 EP 1195413 A1 JP 2002155221 A US 2002040665 A1	11-04-2002 10-04-2002 28-05-2002 11-04-2002
US 6340387	B1	22-01-2002	DE 19910521 A1 AU 4284400 A BR 0008835 A CA 2362443 A1 CZ 20012103 A3 WO 0053679 A1 EP 1165697 A1 JP 2002538279 A PL 350581 A1	28-09-2000 28-09-2000 18-12-2001 14-09-2000 12-09-2001 14-09-2000 02-01-2002 12-11-2002 13-01-2003
US 3607336	A	21-09-1971	NONE	
GB 2009204	A	13-06-1979	CA 1122784 A1 CH 635862 A5 DE 2844710 A1 DK 457278 A ,B, FR 2405983 A1 IT 1159934 B JP 1430547 C JP 54065731 A JP 62039181 B NL 7810333 A US 4264552 A	04-05-1982 29-04-1983 26-04-1979 16-04-1979 11-05-1979 04-03-1987 24-03-1988 26-05-1979 21-08-1987 18-04-1979 28-04-1981

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10610

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09B67/00 C09B67/20 C09B41/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 195 411 A (CLARIANT GMBH) 10. April 2002 (2002-04-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-15	1-14
Y	EP 1 195 414 A (CLARIANT GMBH) 10. April 2002 (2002-04-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-12	1-14
Y	EP 1 195 413 A (CLARIANT GMBH) 10. April 2002 (2002-04-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-16	1-14
A	US 6 340 387 B1 (J. ORTH-GERBER ET AL.) 22. Januar 2002 (2002-01-22) Ansprüche 1-11	1-14

-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. März 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

31/03/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Herz, C

# INTERNATIONALE FORSCHENBERICHT

Intern. des Aktenzeichen

PCT/EP 03/10610

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 607 336 A (E. E. JAFFE) 21. September 1971 (1971-09-21) Ansprüche 1-7	1-14
A	GB 2 009 204 A (CIBA-GEIGY AG) 13. Juni 1979 (1979-06-13) Ansprüche 1-15	1-14
A	PROCEEDINGS MICRO. TEC. VDE WORLD MICROTECHNOLOGIES CONGRESS, PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE ON MICROTECHNOLOGIES, Bd. 1, 2000, Seiten 401-405, XP0001058349 * entire document *	1-14



# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10610

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1195411	A	10-04-2002	DE 10049200 A1 11-04-2002
			EP 1195411 A1 10-04-2002
			JP 2002129050 A 09-05-2002
			US 2002055619 A1 09-05-2002
EP 1195414	A	10-04-2002	DE 10049202 A1 11-04-2002
			EP 1195414 A1 10-04-2002
			JP 2002161218 A 04-06-2002
			US 2002040662 A1 11-04-2002
EP 1195413	A	10-04-2002	DE 10049201 A1 11-04-2002
			EP 1195413 A1 10-04-2002
			JP 2002155221 A 28-05-2002
			US 2002040665 A1 11-04-2002
US 6340387	B1	22-01-2002	DE 19910521 A1 28-09-2000
			AU 4284400 A 28-09-2000
			BR 0008835 A 18-12-2001
			CA 2362443 A1 14-09-2000
			CZ 20012103 A3 12-09-2001
			WO 0053679 A1 14-09-2000
			EP 1165697 A1 02-01-2002
			JP 2002538279 A 12-11-2002
			PL 350581 A1 13-01-2003
US 3607336	A	21-09-1971	KEINE
GB 2009204	A	13-06-1979	CA 1122784 A1 04-05-1982
			CH 635862 A5 29-04-1983
			DE 2844710 A1 26-04-1979
			DK 457278 A ,B, 16-04-1979
			FR 2405983 A1 11-05-1979
			IT 1159934 B 04-03-1987
			JP 1430547 C 24-03-1988
			JP 54065731 A 26-05-1979
			JP 62039181 B 21-08-1987
			NL 7810333 A 18-04-1979
			US 4264552 A 28-04-1981